

明 細 書

低密度中性紙

技術分野

- [0001] 本発明は、低密度(嵩高)でありながら、不透明度や印刷後不透明性に優れた低密度中性紙に関するものである。

本発明の低密度中性紙は、特に印刷用紙、中性新聞印刷用紙、又は電子写真用転写紙として好適である。

背景技術

- [0002] 近年、「地球温暖化」や「ゴミ焼却に伴う環境中へのダイオキシン等の有害成分の放出」等のように地球環境に関する問題が紙を使用する各分野でも注目を集めている。これらの地球環境問題に対する取り組みとしては、紙のリサイクルとして再生紙の利用が一般化しつつある。しかし、古紙パルプの利用分野の拡大と、その配合率の上昇、さらには中国等への輸出の増加のため、高品質な古紙パルプの入手そのものが困難になってきている。これらのことから原料パルプの使用量そのものを減少させることができれば、地球環境改善に資すると同時に、森林資源の有効利用として一層好ましい方向である。

- [0003] 紙用途の大きな分野として、紙の表面になんらかの情報を固定化する分野がある。この場合、最も必要とされるのは紙の表面である。そのためできるだけ少量のパルプで大きな紙表面が得られることが望ましく、印刷作業性、持ち運び、輸送などの紙の取扱の面を考慮すると、厚さを変えないで単位面積当たりの重量が少ない紙、すなわち、低密度紙又は嵩高紙が望ましい。ここで情報の固定化とは、印刷機、複写機、各種プリンターなどにより、文章や画像の情報を紙の表面に固定化することであり、この紙とは、例えば包装紙、書籍用紙、新聞印刷用紙、いわゆる情報記録用紙(電子写真用転写紙、インクジェット記録用紙、感熱記録紙、感圧記録紙など)である。また、情報を固定化された紙の保存を考えると、酸性抄紙より中性抄紙で得られる紙の方が望ましい。

- [0004] 紙の用途として、書籍用紙に代表される印刷用紙に目を向けると、近年の活字離れ

を反映して、書籍は重厚なものから内容的に軽いコミック本やペーパーバックが急激に普及してきている。一般に、これらの書籍は持ちやすく、軽い本であることが求められる。そのため、出版社等の用紙ユーザーが求める印刷用紙品質として、紙の軽量化がある。ここで、紙の軽量化とは、紙の厚さを維持した上での低密度化、すなわち嵩高化のことを指す。

[0005] 紙を嵩高にする従来の技術としては、パルプと疎水性繊維の混合物に架橋剤を反応させて得られる嵩高性パルプ組成物を使用する方法がある(特許文献1参照)。また、セルロースパルプ、特定形態のポリエステル複合繊維、及び熱融着性バインダーとを混抄し、嵩高パルプシートを製造する方法がある(特許文献2参照)。しかし、架橋パルプや合成繊維等の使用は紙のリサイクルを不可能にしてしまうという問題がある。また特定樹種のパルプを用いて嵩高な書籍用紙を製造する方法についても提案されているが(特許文献3参照)、森林伐採に対する保護活動が活発に行われている現在、単一樹種よりパルプを製造することは難しい。

[0006] 一方、内添填料を利用した嵩高紙の製造方法についても多く検討されている。まず中空球状バテライト型炭酸カルシウムを充填して嵩高中性紙を製造する技術がある(特許文献4参照)が、特殊な填料であり、生産性を考慮した場合、実現は難しい。また、嵩比重 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の無定形シリカ又はシリケートを用いることで、嵩高な印刷用紙の製造方法について記載されている(特許文献5参照)。しかし、このような比重の低い物質を填料として用いると、その用紙は嵩高となるが、紙の剛度及びサイズ度を低下させてしまう上、炭酸カルシウムなどと比較して不透明度発現性が低く、印刷用紙に用いる場合、良好な印刷適性を得にくい。

[0007] また、該印刷用紙がオフセット印刷の場合、紙中へ水の浸透を抑える特性(サイズ性)を用紙に付与することは印刷適性の観点から必要不可欠なことであるが、ホワイトカーボンを用いた紙は、サイズ性が激減し、印刷適性を維持することが難しい。一般にBET比表面積の高い填料は、サイズ剤の効果を低下させやすい傾向が知られている。ホワイトカーボンは一次粒子が凝集した形態をとるため、他填料と比較して嵩高で吸油量も高いが、他填料より比表面積が著しく高くなる。これがホワイトカーボンを内添填料に用いた場合、サイズ剤の効果を低減させ、紙のサイズ性が低くなる原

因の一つと考えられる。

- [0008] 紙の用途として新聞印刷用紙に目を向けると、新聞用紙の印刷においては、オフセット印刷化、カラー印刷化、高速大量印刷化が急速に進んでおり、それに付随して印刷媒体となる新聞印刷用紙に対しても、より優れたカラー印刷適性や印刷作業性が求められている。特に印刷後の不透明性、すなわち印刷時に印刷された文字や画像が反対面から透けて見える現象、いわゆる裏抜けについては年々その改善要求レベルが高くなっている。また、印刷作業性の効率化や新聞用紙の輸送コスト低減を目的として、新聞印刷用紙の軽量化が進んでいる。新聞印刷用紙の軽量化に際しては、用紙に裏抜け改善の対策を施すことが必須となっている。
- [0009] 新聞印刷用紙の裏抜けを少なくするためには、用紙の不透明度及び吸油度を上げることが最も効果的であることが知られている。不透明度を上げるには、比散乱係数の大きい二酸化チタンを配合すると効果的であるが、二酸化チタンは高価であり、多く配合することは経済的ではない。酸性新聞印刷用紙の裏抜けを抑える方法としては、吸油度が高い填料を配合することが有効であり、ホワイトカーボンが広く使用されて来た。
- [0010] 最近の新聞印刷用紙に関する新技術として、新聞印刷用紙の中性抄造がある。酸性新聞印刷用紙と同等以上の強度、不透明度、樹脂歩留、耐オフセット印刷版摩耗性を有する中性新聞印刷用紙の提供を課題として、5〜15重量%の炭酸カルシウムを填料として含有する中性新聞印刷用紙とその製造方法が開示されている(特許文献6参照)。
- [0011] また、中性新聞印刷用紙における填料の配合に関しては、次のような技術がある。例えば、吸油量が250〜350ml/100gであり、全細孔容積が4.0〜6.0cc/gで、平均細孔半径が200〜400オングストロームの範囲であり、平均粒子径がレーザー法で3.0〜15 μm である粒子特性を満足する水和珪酸と、軽質炭酸カルシウム又は重質炭酸カルシウムとを填料とした紙(新聞印刷用紙を含む)の製造方法が記載されている(特許文献7参照)。また、填料がホワイトカーボンと炭酸カルシウムとを主体とし、これらをJIS P 8128に規定する550℃の灰分の原子吸光分析における SiO_2 と CaO との割合が9:1〜5:5となるように含有する新聞印刷用紙が開示されている(特許文献8参照)。し

かし、これらに開示された技術では未だ不透明度や印刷裏抜けが不十分である。また、二酸化チタン-炭酸カルシウム複合体を含有する坪量 45g/m^2 以下のオフセット印刷用中性新聞用紙が開示されている(特許文献9参照)が、高価な二酸化チタンを使用するという問題がある。

[0012] 電子写真用転写紙などの情報記録用紙に目を向けると、紙の嵩高化、すなわち低密度化を行うためには、パルプの利用が行われている。使用するパルプとしては、化学薬品により木材繊維中の補強材料であるリグニンを抽出した化学パルプよりも、グライNDERで木材を磨り潰す碎木パルプやリファイナーで木材を精砕するリファイナーメカニカルパルプ、又はサーモメカニカルパルプのような機械パルプの方が繊維は剛直で、低密度化には効果的である。しかし碎木パルプやリファイナーパルプは強力な機械的摩擦と剪断力をうけるため剪断力によってパルプ繊維は微細化され、繊維長が短くなる結果、紙の強度が低下してしまう。

[0013] そのため、従来機械パルプは繊維長が長い針葉樹から製造されており、リグニン含有量が多く白色度の高いパルプが製造できない問題がある。特に電子写真用転写紙などの情報記録用紙は最近のカラー化に伴う色再現性や商品価値の点で高白色度が求められる場合があり、従来の機械パルプを使用することは適していなかった。また、機械パルプのうちサーモメカニカルパルプは繊維の微細化程度が少なく、シート of 剛度は維持されるものの平滑度が低下し、画像再現性に問題があった。例えば、サーモメカニカルパルプ(TMP)のような高収率パルプを用いて、不透明度、剛度を維持しながら坪量を減じる方法が開示されている(特許文献10)。しかしながら、白色度等に劣り、カラー化に伴う色再現性に劣る問題があった。

[0014] また、パルプより比重の低い無機填料等を用い嵩高化する方法についても各種検討されている。例えば、特許文献5に開示された、嵩比重 0.3g/cm^3 以下の無定形シリカ、無定形シリケートを填料として用いると、低密度で嵩高にはなるものの、電子写真用転写紙に用いた場合、紙の剛度が低下する問題が生じ、走行性、作業性などのコピー適性等に劣る問題があった。

[0015] 特許文献1:特許第2903256号明細書

特許文献2:特許第2591685号明細書

特許文献3:特許第2591685号明細書

特許文献4:特許第1755152号明細書

特許文献5:特許第3306860号明細書

特許文献6:特許第2889159号明細書

特許文献7:特許第2960002号明細書

特許文献8:特開2002-201590号公報

特許文献9:特開2002-201592号公報

特許文献10:特開2002-38395号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0016] 以上のような状況に鑑み、本発明は紙の種類や、その製造に用いられるパルプの種類を問わず、嵩高かつ中性であつて、かつ不透明度や印刷後不透明性に優れた低密度中性紙の提供を課題とするものであり、特に印刷用紙においては、嵩高でありながら、不透明性や印刷後不透明性などの印刷適性が良好な印刷用紙の提供、新聞印刷用紙においては、白色度が高く、不透明性に優れ、かつ印刷時の裏抜け改善効果が高い中性新聞印刷用紙の提供、電子写真用転写紙においては、剛度を維持したまま、低密度(嵩高)で、白色度、不透明性に優れ、走行性、作業性などの複写機又はレーザープリンター適性に優れた電子写真用転写紙を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0017] 上記課題は、下記の発明により解決された。

[1] 軽質炭酸カルシウムとシリカとの固形分重量比が、軽質炭酸カルシウム/シリカ=30/70〜70/30である、軽質炭酸カルシウム粒子の表面をシリカで被覆した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を、填料として含有することを特徴とする低密度中性紙。

[2] 低密度中性紙が、印刷用紙、中性新聞印刷用紙、又は電子写真用転写紙のいずれかであることを特徴とする[1]記載の低密度中性紙。

[3] 前記低密度中性紙が、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を、紙中填料率として1〜25固形分重量%含有する印刷用紙又は電子写真用転写紙であることを特徴とす

る〔1〕記載の低密度中性紙。

〔4〕前記低密度中性紙が、軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物を、紙中填料率として0.1〜25固形分重量%含有する中性新聞印刷用紙であることを特徴とする〔1〕記載の低密度中性紙。

〔5〕前記軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物の平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする〔1〕〜〔4〕のいずれかに記載の低密度中性紙。

〔6〕前記軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物の製造に用いる軽質炭酸カルシウム粒子が、紡錘状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているロゼット型カルサイト系軽質炭酸カルシウムであることを特徴とする〔1〕〜〔5〕いずれかに記載の低密度中性紙。

上述するように、本発明では特に印刷用紙、新聞印刷用紙、電子写真用転写紙に適した低密度(嵩高)中性紙を提供することにある。

発明の効果

- 〔0018〕 本発明の低密度中性紙は嵩高かつ不透明性や印刷後不透明性に優れたものであり、印刷用紙にあっては嵩高でありながら不透明性や印刷後不透明性に優れ、更にサイズ性にも優れるという効果を有し、新聞印刷用紙にあっては白色度が高く、不透明性に優れ、かつ印刷時の裏抜け改善効果が高いという効果を有し、電子写真用転写紙にあっては剛度を維持したまま、低密度(嵩高)で、白色度、不透明性に優れ、走行性、作業性に優れているという効果を有していた。

発明を実施するための最良の形態

- 〔0019〕 本発明の低密度中性紙においては、填料の全量または一部に軽質炭酸カルシウム—シリカ複合粒子を使用する。
- 〔0020〕 低密度中性紙で填料として使用する軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物は、後述の通り、軽質炭酸カルシウム粒子の表面をシリカで被覆したものであり、軽質炭酸カルシウムとシリカとの固形分重量比が、軽質炭酸カルシウム/シリカ=30/70〜70/30のものを使用する。この軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物は、低密度(嵩高)で、白色度、不透明性に優れ、剛度を維持できる効果等に優れたものである。軽質炭酸カルシウム/シリカ=30/70未満の場合、不透明性、サイズ性及び剛度に劣る。また、軽

軽質炭酸カルシウム／シリカ＝70/30を超える場合、高酸性に劣る。

[0021] 軽質炭酸カルシウム－シリカ複合粒子は内部に軽質炭酸カルシウムを含んでいるため、紙を酸性抄紙で抄造する場合には、その酸性によって粒子内部の軽質炭酸カルシウムが分解又は溶解する可能性がある。従って、本発明の実施にあたっては、pH6～9の中性抄紙～アルカリ性抄紙で紙を抄造することが好ましい。pHが9を超えるアルカリ条件では、白色度が低下してしまう問題がある。

[0022] 本発明の低密度印刷用紙について以下、説明する。使用するパルプ原料の種類と配合は、上質紙、中質紙、下級紙などの紙のグレードにより決められ、特に限定はない。例えば、クラフトパルプ(KP)等の化学パルプ、ストーングランドパルプ(SGP)、加圧ストーングランドパルプ(PGP)、リファイナードグランドパルプ(RGP)、ケミグランドパルプ(CGP)、サーモグランドパルプ(TGP)、碎木パルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、リファイナードメカニカルパルプ(RMP)等の機械パルプ(MP)、更に、脱墨パルプ(DIP)等の古紙パルプから1種又は2種以上を適宜選択し、配合して使用することができる。

[0023] 低密度印刷用紙では、後述する方法で製造される、軽質炭酸カルシウム粒子の表面をシリカで被覆した軽質炭酸カルシウム－シリカ複合粒子を、填料の全量又は一部に使用する。この軽質炭酸カルシウム－シリカ複合粒子は、紙を低密度化する効果に優れ、吸油量が大きく、不透明度を向上させる効果に優れるという特性を有する粒子である。本発明の低密度印刷用紙においては、該軽質炭酸カルシウム－シリカ複合粒子を、紙中填料率として1～25固形分重量%の割合で含有していることが好ましく、3～25固形分重量%がより好ましく、5～25固形分重量%が更に好ましい。紙中填料率が1固形分重量%未満では、印刷用紙の密度低下と不透明度の向上が不十分である。

[0024] また、本発明では、填料として軽質炭酸カルシウム－シリカ複合粒子の他に、本発明の効果が損なわれない範囲内で、他の無機、有機填料を併用することも可能である。その種類については、中性抄紙やアルカリ性抄紙で通常使用されている填料であれば何ら制限はなく使用することができる。一例を挙げると炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛

、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ等の無機填料や、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子等から選ばれる1種類以上を併用することができる。軽質炭酸カルシウム-シリカ複合粒子と他の填料を併用する場合の紙中填料率は1.0固形分重量%を超え40固形分重量%以下が好ましく、3固形分重量%を超え40固形分重量%以下がより好ましく、5固形分重量%を超え40固形分重量%以下が更に好ましい。40固形分重量%を超えると、紙力低下による断紙が多く操作が困難となり、また印刷時には紙粉の発生量が多くなる。

[0025] 本発明の中性新聞印刷用紙について以下、説明する。使用する原料パルプは、新聞印刷用紙に通常使用されているパルプであれば良く、特に限定はない。例えば、ストーングランドパルプ(SGP)、加圧ストーングランドパルプ(PGP)、リファイナードグランドパルプ(RGP)、ケミグランドパルプ(CGP)、サーモグランドパルプ(TGP)、碎木パルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、リファイナードメカニカルパルプ(RMP)等の機械パルプや、脱墨パルプ(DIP)等の古紙パルプから、1種又は数種を適宜選択して使用することができる。また、必要によっては、クラフトパルプ(KP)等の化学パルプ(CP)も使用することができる。

[0026] 填料としては、前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合粒子を、紙中填料率として0.1～25固形分重量%の割合で含有していることが好ましく、0.2～25固形分重量%がより好ましく、0.3～25固形分重量%が更に好ましい。紙中填料率が0.1固形分重量%未満では、不透明度向上効果と印刷裏抜け改善効果が不十分である。

[0027] また、本発明の中性新聞印刷用紙では、前記低密度印刷用紙と同様に、填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合粒子の他に、本発明の効果である高不透明性などが損なわれない範囲内で、他の無機、有機填料を併用することも可能である。その種類については、中性抄紙で通常使用されている填料であれば何ら制限はなく使用することができる。一例を挙げると炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ等の無機填料や、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子等から選ばれ

る1種類以上を併用することができる。軽質炭酸カルシウム-シリカ複合粒子と他の填料を併用する場合の両填料の紙中填料率の合計は、1.0固形分重量%を超え40固形分重量%以下が好ましく、3固形分重量%を超え40固形分重量%以下がより好ましく、5固形分重量%を超え40固形分重量%以下が更に好ましい。40固形分重量%を超えると、紙力低下による断紙が多く操業が困難となり、また印刷時には紙粉の発生量が多くなる。

[0028] 本発明の電子写真用転写紙について以下、説明する。使用するパルプとしては、前記低密度印刷用紙で使用するものと同様である。しかし、フルカラー適性を良好にし、白色度を向上させるために、漂白した化学パルプを全パルプ中の70重量%以上配合することが好ましく、より好ましくは80重量%以上である。

[0029] 電子写真用転写紙の填料としては、前記軽質炭酸カルシウム/シリカ複合物を紙中填料率として、1-25重量%含有していることが好ましく、3-25重量%がより好ましく、更に好ましくは5-20重量%である。紙中填料率が1重量%未満の場合、嵩高や不透明度等の効果が十分ではない。また、紙中填料率が25重量%を超える場合、剛度や強度の低下が大きくなり、コピー時の用紙走行性が悪くなるという問題がある。

[0030] また、本発明においては、填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を使用するが、本発明の効果を損なわない範囲で、他の填料を併用することも可能である。併用できる填料としては、重質炭酸カルシウム、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、クレ-、焼成カオリン、デラミカオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ等の無機填料や、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子等から選ばれる1種類以上を併用することができる。軽質炭酸カルシウム-シリカ複合粒子と他の填料を併用する場合の両填料の紙中填料率の合計は、1重量%以上30重量%以下が好ましく、3重量%以上25重量%以下がより好ましく、5重量%以上25重量%以下が更に好ましい。30重量%を超えると、剛度が低下し、複写機等の走行性、作業性に劣る傾向にある。

[0031] 本発明の低密度中性紙において、以上のパルプ原料と、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物単独又は他の填料とを混合した後、必要に応じ紙力向上剤、歩留向上剤、

湿潤紙力増強剤、染料、蛍光増白剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤などの製紙用補助薬品を加えても良い。さらにオフセット印刷適性向上のため、サイズ性付与剤も用いられる。中性抄紙—アルカリ性抄紙の印刷用紙では、公知の内添中性サイズ剤である、アルキルケテンダイマー(AKD)系サイズ剤、アルケニル無水コハク酸(ASA)系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤等が挙げられるが、中性ロジンサイズ剤よりは、AKD、ASAが紙を低密度化しやすく、低密度中性紙を製造する場合には好適であると考えられる。これらのサイズ剤の添加量はパルプ絶乾重量に対して0.05—5重量%が好ましく、0.1—1重量%がより好ましい。電子写真用転写紙とする場合は、これらの中性サイズ剤とともにロジン系サイズ剤、合成サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤などを、硫酸バンド、カチオン化デンプン等、適当なサイズ剤と繊維への定着剤を組合せて使用することができるが、複写機、プリンター等における走行性及びコピー後の用紙の保存性の観点から、中性サイズ剤、特にアルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸系サイズ剤を使用することが好ましい。

[0032] 本発明の低密度中性紙の抄造に用いる抄紙機は公知の装置であれば良く、長網抄紙機、オントップツインワイヤー抄紙機、ギャップフォーマーなどが用いられる。抄紙条件としてパルプの叩解度、ジェットワイヤー比、脱水プロファイル、プレス、キャレンダー等の調整が行われ、また乾燥条件も抄紙機のドライヤーでの蒸気圧及び通気方法等公知の方法が利用できる。

[0033] 低密度中性紙が低密度印刷用紙、中性新聞印刷用紙の場合、抄紙後、表面強度向上や耐水性付与、その他インク着肉性改良などを目的として、表面塗工を行っても良い。塗工装置については限定はない。表面処理剤の種類についても特に制限は無いが、一例を挙げると生澱粉や、酸化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉、酵素変性澱粉、アルデヒド化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉などの変性澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコールなどの変性アルコール、スチレンブタジエン共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミドなどを単独又は併用できる。また、表面処理剤には前記の薬剤の他に、ス

チレンアクリル酸、スチレンマレイン酸、無水マレイン酸、オレフィン系化合物、カチオン性サイズ剤などの表面サイズ剤を併用塗布することができる。

- [0034] 低密度印刷用紙が電子写真用転写紙の場合、表面強度向上や耐水性付与、トナー定着性改良などを目的として、サイズプレス工程で成紙の表面にデンプン、ポリビニルアルコール、ラテックス、無水マレイン酸系サイズ^{*}、オレフィン系サイズ、スチレン-アクリル酸系サイズ等の各種表面サイズ剤、エチレン-尿素樹脂等の寸法安定化剤、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウムなどの無機導電剤、ジメチルアミノエチルメタアクリレートなどの有機導電剤、界面活性剤、顔料、染料、を塗布することができる。塗布量は、 $0.1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 程度に調整される。このようにして、コピー機内やレーザービームプリンタ内での走行性、作業性等に優れる電子写真用転写紙が得られる。特に、坪量が $40\sim 65\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $40\sim 60\text{g}/\text{m}^2$ の軽量において、本発明の効果をより発揮できるものである。

- [0035] これらを塗布する方式としては、コンベンショナルサイズプレス(2ロール、ボンド方式)、ゲートロールサイズプレス、ロッドメタリングサイズプレス、メタリングブレード方式のサイズプレス、ビルブレード、ショートドウェルコーター等の装置を用いることができる。

- [0036] キャレンダーは通常の操業範囲内の線圧で用いられるが、低密度の紙を製造する観点からは、紙の平滑性を維持できる範囲でなるべく低線圧又はバイパスが好ましく、また、通常のキャレンダーよりもソフトキャレンダーが好ましい。

- [0037] 本発明の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造方法は、炭酸カルシウムを生成する過程でケイ酸を反応させる方法や、生成した炭酸カルシウムの表面にケイ酸を反応させる方法などがある。本発明においては、生成した炭酸カルシウムの表面にケイ酸を反応させる方法が、嵩高、不透明度、剛度等の品質のバランスを良好にするために好ましい。以下にこの方法について説明する。

- [0038] [軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造方法]

まず軽質炭酸カルシウムを水中に分散させる。この軽質炭酸カルシウムの結晶形態はカルサイト、アラゴナイトのいずれでも良く、また形状についても針状、柱状、紡錘状、球状、立方体状、ロゼッタ型のいずれでも良い。この中でも特にロゼッタ型のカ

ルサイト系の軽質炭酸カルシウムを用いた場合に、特に優れた嵩高、不透明度改善効果が高い軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物が得られる。なお、ロゼッタ型とは、紡錘状の軽質炭酸カルシウム一次粒子がいがり状に凝集した形状を指し、他の軽質炭酸カルシウムより高い比表面積と吸油性を示す特徴がある。また、軽質炭酸カルシウムは粉碎処理を施して使用しても良い。

[0039] この軽質炭酸カルシウムの反応原液中濃度は、後述の軽質炭酸カルシウムとケイ酸の配合比率が重要であるため、ケイ酸濃度の影響も加味してはならないが、1〜20固形分重量%が好ましい。1%未満の低濃度であると1バッチ当たりの生産量が少なく、生産性に問題がある。また、20%を超える高濃度とすると分散性が悪く、また軽質炭酸カルシウム量と比例して、反応に用いるケイ酸アルカリの濃度が高くなるため、反応時の粘度が上昇し、操作性に問題がある。

[0040] ついで、この軽質炭酸カルシウムのスラリーに、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ溶液中に溶解した形のケイ酸を加える。一般的に工業用に用いられるものは、ケイ酸ソーダ(ナトリウム)もしくはケイ酸カリウムであるが、本発明である複合物を形成するためには、ケイ酸とアルカリのモル比はいずれでも良い。3号ケイ酸は $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3\sim 3.4:1$ 程度のモル比のものであるが、一般に入手しやすく、好適に使用される。軽質炭酸カルシウムとケイ酸アルカリとの仕込重量比は、生成する軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物中の炭酸カルシウムとシリカの重量比が目標とする範囲に入るように仕込む。軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物の炭酸カルシウムとシリカの重量比は、 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2=30/70\sim 70/30$ である。

[0041] このスラリーをアジテータ、ホモミキサー、ミキサー等で攪拌、分散させるが、これは軽質炭酸カルシウムが水に十分に分散し、軽質炭酸カルシウムの粒子が極端に凝集しなれば問題なく、特に時間やアジテーションの強さ等の制限はない。

[0042] 次に、酸を用いた中和反応を行う。この場合、酸は鉍酸ならいずれでも良く、さらには鉍酸中に硫酸バンドや硫酸マグネシウムのような酸性金属塩を含む酸でも使用できる。工業的には硫酸、塩酸等の比較的安価に購入できる酸が好ましい。高濃度の酸を用いた場合、酸による中和時の攪拌が不十分であると、部分的にpHの低い部分ができ、軽質炭酸カルシウムが分解するため、酸添加口でホモミキサー等を用いた強

攪拌を行う必要がある。一方、あまりに希薄な酸を用いると、酸添加により全体的な容量が極端に増えてしまうので好ましくない。この面からも、0.05N以上の濃度の酸を用いることが適当である。鉱酸又は酸性金属塩水溶液の添加は、アルカリ性であるケイ酸金属塩水溶液と軽質炭酸カルシウムとの混合物の沸点以下の温度で行う。この中和処理によりケイ酸分を析出させ、非晶質ケイ酸を形成し、これが軽質炭酸カルシウム粒子の表面を被覆する。

- [0043] さらに、この酸添加は数回に分けて行っても良い。酸添加後、熟成を行っても良い。なお、熟成とは酸添加を一時中止し、攪拌のみを施し放置しておくことを指す。この熟成中に強攪拌や粉碎を行い、粒子の形態をコントロールすることも可能である。
- [0044] 次に、上記酸添加によるスラリーの中和は $\text{pH}=7\sim9$ を目標に行う。析出してきたケイ酸分により軽質炭酸カルシウムが被覆されていくが、酸性側($\text{pH}7$ 未満)にすると、軽質炭酸カルシウムが分解してしまう。一方、 pH が高い(9.0 超)状態で中和を終了すると、ケイ酸分の析出が十分に行われず、スラリー中に未反応のケイ酸分が残り、ケイ酸分のロスが多くなり、工業的に好ましくない。そのため、目標 pH は $7\sim9$ で中和を終了させる。
- [0045] このようにして、製造された軽質炭酸カルシウム—シリカの複合物は、軽質炭酸カルシウム粒子表面をシリカが被覆した懸濁液の状態となる。この懸濁液のまま抄紙工程等に使用しても良いが、生産規模が小規模の場合にはろ紙やメンブランフィルタ等のろ過設備、中規模以上の場合にはベルトフィルタやドラムフィルタ等を用いたろ過、又は遠心分離機を用いた遠心分離を行うことによって固液分離を行い、中和反応で生成した余分な副生成物である塩を極力取り除いたほうが好ましい。これは、余分な塩が残存していると、抄紙工程においてこの塩が難溶性の金属塩(例えば、硫酸カルシウム)に変化し、これを原因としたスケーリングの問題を発生するおそれがあるためである。さらにこの固液分離を行った固形分濃度 $10\sim50\%$ のケーキ状複合物を、水又はエタノールにより再分散後、再び固液分離を行い、さらに余分なケイ酸や副生成物である塩を取り除いても良い。
- [0046] 得られた軽質炭酸カルシウム—シリカの複合物は、目的粒子径より大きい粗粒物を取り除くため、振動篩やスクリーンを用いて、 $100\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去する。

- [0047] 軽質炭酸カルシウム-シリカの複合物の平均粒子径の調整は、前述のように、熟成中に強撈拌や粉碎を行うことにより粒子の形態をコントロールすることも可能であるが、中和反応終了後又は反応終了後の固液分離したものを、湿式粉碎機を用いて、目的の平均粒子径に調整しても良い。また、この組み合わせにより平均粒子径を調整しても良い。
- [0048] 粗大粒子を除去した後、又は粗大粒子除去後さらに強撈拌や粉碎処理を施した軽質炭酸カルシウム-シリカの複合物の平均粒子径は、 $30\mu\text{m}$ 以下が良く、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲のものが更に好ましい。
- [0049] 以上のように軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を填料として用いることで、嵩高で不透明性や印刷後不透明性(裏抜け)、更には剛度に優れた低密度中性紙を得ることができる。またこの低密度中性紙は、オフセット印刷用紙や凸版印刷用紙、新聞印刷用紙、電子写真用転写紙として好適であり、更に感熱記録紙、感圧記録紙等や、インクジェット用の原紙などに使用することも可能である。

実施例

- [0050] 以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ等の実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の%、部は各々重量%、重量部を表す。
- [0051] 本発明における軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の各特性値と、これを填料として配合した紙の紙質の測定方法を下記に示した。

填料の特性評価

- (1) 吸油量: JIS K5101の方法による。
- (2) 粒度分布測定: 軽質炭酸カルシウム-シリカの複合物のスラリーを分散剤ヘキサメタリン酸ソーダ0.2重量%を添加した純水中に滴下混合して均一分散体とし、レーザ一法粒度測定機(使用機器: マルバーン社製マスターサイザーS型)を使用して粒度測定し、平均粒子径を求めた。

- [0052] 紙の特性評価

- (3) 特性評価に供した用紙の抄紙方法

低密度印刷用紙の場合: 熊谷理機工業株式会社製の配向性抄紙機により、抄紙

原料としてLBKP(ろ水度CSF370ml)スラリーを用い、軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物のスラリーを填料として、その添加率を対パルプ5、10、15%として坪量60g/m²になるように抄造して、プレスにより脱水後、送風乾燥機にて乾燥し、各添加率のシートサンプルを作製した。

中性新聞印刷用紙の場合：熊谷理機工業株式会社製の配向性抄紙機により、抄紙原料として填料配合無しの新開離解原料(NBKP/MP/DIP=20/50/30、持込み灰分4%)を用い、原料パルプに填料を添加し、坪量40g/m²になるように抄造して、プレスにより脱水後、送風乾燥機にて乾燥し、各添加率の紙サンプルを作製した。

電子写真用転写紙の場合：製紙用原料パルプとして、広葉樹クラフトパルプ(ろ水度CSF370ml)85重量部、針葉樹クラフトパルプ(ろ水度CSF470ml)15重量部を混合したパルプを用い、添加薬品として、中性ロジンサイズ剤(商品名：NT-87、荒川化学社製)を対パルプ1.0%、カチオン化澱粉(商品名：CATO304、日本エヌエスシー社製)を対パルプ0.8%、歩留向上剤としてカチオン性ポリアクリルアミドを対パルプ0.02%、アニオン性ポリアクリルアミドを対パルプ0.01%、さらに填料を添加したスラリーを用い、オントップツインワイヤー抄紙し、デンプン(商品名：TC-スターチ、日本食品加工株式会社製)を6%、サイズ剤(商品名：PM1308、荒川化学株式会社製)を0.5%、導電剤として塩化ナトリウム、炭酸ナトリウムをそれぞれ配合したサイズプレス液を両面で1.0g/m²塗布して乾燥後坪量60g/m²の電子写真用転写紙を作成した。

(4) 紙の白色度、不透明度の測定

白色度、不透明度：JIS P8148、JIS P8149に準じ、色差計(村上色彩研究所製)を用い、白色度、不透明度を測定した。

(5) 裏抜け値：紙サンプルに、RI印刷機を用いて、キーレスオフセット用新聞インキ(東洋インキ株式会社製、New King VANTEAN墨)を使用して片面印刷を施した。20℃、65%RHの雰囲気にて24時間放置後、マクベス反射濃度計で、印刷裏面の反射率を測定し、次式により裏抜け値(印刷後不透明度)を算出した。

$$\text{裏抜け値(\%)} = (\text{印刷裏面の反射率} / \text{未印刷の裏面の反射率}) \times 100$$

(6) 裂断長：引張強度測定機(Lorentzen&Wettre社製、SE062/064)を用い、裂断長を測定した。

(7)嵩高率:シートサンプルの紙厚を測定し、下記の式に従い算出した。各シートサンプルを525℃にて焼成し灰分量を測定し、紙中填料率と白色度、紙中填料率と不透明度、紙中填料率と裂断長、紙中填料率と嵩高率の関係図を描いた。この図から、紙中填料率7%時の白色度、不透明度、裂断長及び嵩高率を求めた。

$$\text{嵩高率} = (1 - \text{サンプル密度} / \text{填料無添加品の密度}) \times 100$$

(8)ステキヒトサイズ度:JIS P-8122に準拠して測定した。

(9)引張こわさ:Lorentzen & Wettre社製 引張強度測定機SEO62/064を用い、測定した。

(10)電子写真用複写機適性

キヤノン製複写機(NP6250機)でA4Rトレイを使用して、両面コピーを連続100枚行い、給紙・搬送(走行性、作業性)、画質(画像の良否)、裏抜けを目視で判定した。

○:給紙・搬送、画質、裏抜けがいずれも良好。

△:給紙・搬送、画質又は裏抜けの何れかがやや不良。

×:給紙・搬送、画質又は裏抜けの何れかが不良。

[0053] 低密度印刷用紙及び中性新聞印刷用紙の実施例で填料として添加した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造方法を次に示す。

(軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物A)

反応容器(12L)中に市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、Speciaty Minerals Inc.社製)262gを水に分散し、ここにSiO₂濃度18.0wt/wt%、Na₂O濃度6.1wt/wt%のケイ酸ソーダ溶液を3,400g加えた後、水を加え、全量を12Lとした。この混合スラリーをラボ用アジテータで十分に攪拌しながら加熱し、85℃とした。このスラリーに、10%硫酸溶液をロータリーポンプにより加えるが、この硫酸添加口付近が十分に攪拌されるように、ホモミキサーの攪拌羽根直下とした。このように添加された硫酸が十分に分散される条件のもと、温度一定で、硫酸添加後の最終pHは8.0、全硫酸添加時間は240分間となるように、一定速度で硫酸を添加した。このスラリーは100メッシュ篩で粗粒分を分離した後、No.2のろ紙を用いて吸引ろ過し、さらに約10%に再分散し、平均粒子径、吸油量、手抄き分析用サンプルとした。平均粒子径、吸油量測定用サンプルは吸引ろ過後のサンプルをエタノール中に約10%となるよう再分散した。

後、ろ過、105℃の乾燥機にて乾燥をおこない、粉体サンプルとした。この軽質炭酸カルシウム/シリカ=30/70の複合物の平均粒子径は7.3 μ m、吸油量は180ml/100gであった。なお、核に用いた市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの平均粒子径は3.0 μ m、吸油量121ml/100gである。

[0054] (軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物B)

上記(1)において、反応に使用した市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム612gをとした以外は、同様にして製造した。この軽質炭酸カルシウム/シリカ=50/50の複合物の平均粒子径は4.4 μ m、吸油量は160ml/100gであった。

[0055] (軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物C)

上記(1)において、反応に使用した市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを1,436gとした以外は、同様にして製造した。この軽質炭酸カルシウム/シリカ=70/30の複合物の平均粒子径は3.6 μ m、吸油量は140ml/100gであった。

[0056] [実施例1]

低密度印刷用紙のシートサンプルを、填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aを使用して上記の方法で作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、断裂長及び嵩高率を測定し、結果を表1に示した。

[0057] [実施例2]

低密度印刷用紙のシートサンプルを、填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Bを使用して上記の方法で作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、断裂長及び嵩高率を表1に示した。

[0058] [実施例3]

低密度印刷用紙のシートサンプルを、填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Cを使用して上記の方法で作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、断裂長及び嵩高率を表1に示した。

[0059] [比較例1]

填料として、市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970、Speciaty Minerals Inc.社製)を複合化せずそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして印刷用紙のシートサンプルを作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、裂

断長及び嵩高率を表1に示した。

[0060] [比較例2]

填料として、市販紡錘状軽質炭酸カルシウム(商品名:TP121、奥多摩工業株式会社製)を複合化せずそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして印刷用紙のシートサンプルを作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、裂断長及び嵩高率を表1に示した。なお、TP121は紡錘状の一次粒子からなる軽質炭酸カルシウムであり、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものではない。

[0061] [比較例3]

填料として、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、Rhodia Silica Korea社製)を複合化せずそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして印刷用紙のシートサンプルを作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、裂断長及び嵩高率を表1に示した。

[0062] [比較例4]

填料として、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、Rhodia Silica Korea社製)と市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970、Speciaty Minerals Inc.社製)を50:50で混合してものを複合化せずそのまま用いた以外は、実施例1と同様にして印刷用紙のシートサンプルを作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、裂断長及び嵩高率を表1に示した。なお、TIXOLEX17/アルバカー5970=50/50の混合填料の平均粒子径は $3.8\mu\text{m}$ 、吸油量は137ml/100gであった。

[0063] [比較例5]

填料を用いない以外は、実施例1と同様にして印刷用紙のシートサンプルを作成し、紙中填料7%時の白色度、不透明度、裂断長及び嵩高率を表1に示した。

[0064] [表1]

	填料の物性値			紙質			
	平均粒子径	吸油量	BET比表面積	白色度	不透明度	裂断長	嵩高率
	μm	ml/100g	m^2/g	%	%	km	%
実施例1	7.3	180	30	87.2	83.0	3.4	8.0
実施例2	4.4	180	28	87.4	83.4	3.3	7.7
実施例3	3.6	140	26	87.5	83.8	3.2	7.3
比較例1	2.4	121	12	87.6	82.6	3.5	2.8
比較例2	1.2	48	5	86.4	82.3	3.6	1.6
比較例3	5.2	230	52	87.2	82.1	3.4	8.2
比較例4	3.8	137	23	87.1	82.4	3.6	3.9
比較例5	-	-	-	84.6	77.4	4.9	-

- [0065] 表1の結果から、実施例1、2、3で示した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を填料として用いた場合は、いずれも比較例1で示した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の核として用いた軽質炭酸カルシウムを用いた場合より、同一紙中填料率でより高い嵩高効果が得られていることが分かる。次に紡錘状の一次粒子からなる軽質炭酸カルシウムを填料として用いた比較例2では、実施例1、2、3より不透明度、嵩高効果いずれの面でも劣る結果となった。また、填料自身が嵩高であるホワイトカーボンを填料として用いた比較例3との比較では、ホワイトカーボン系填料は紙を嵩高にする効果は高かったものの、不透明度向上効果が低いことが分かり、実施例のように嵩高性と不透明性を同時に達成することは出来なかった。一方、軽質炭酸カルシウムとシリカを混合して用いた比較例4では、嵩高効果が得られない。また填料無添加である比較例5は、嵩高性、不透明度の点で全ての実施例より劣る。このように軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を填料として使用することで、嵩高でありながら、不透明性や印刷後不透明性に優れた低密度印刷用紙を得ることができる。

[0066] [実施例4]

填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Aを使用し、上記の方法で紙中填料率7%の中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0067] [実施例5]

填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Bを使用し、上記の方法で紙中填料率7%の中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0068] [実施例6]

填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Cを使用し、上記の方法で紙中填料

率7%の中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0069] [実施例7]

填料として軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Bを紙中填料率1%、市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970, Speciaty Minerals Inc. 社製)を紙中填料率7%になるようにした以外は、実施例4と同様にして中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0070] [比較例6]

市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970, Speciaty Minerals Inc. 社製)を複合化せず、填料としてそのまま用いた以外は、実施例4と同様にして紙中填料率7%の中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0071] [比較例7]

市販紡錘状軽質炭酸カルシウム(商品名:TP121、奥多摩工業株式会社社製)を複合化せず、填料として、そのまま用いた以外は実施例4と同様にして紙中填料率7%の中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。なお、TP121は紡錘状の一次粒子からなる軽質炭酸カルシウムであり、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものではない。

[0072] [比較例8]

市販角状軽質炭酸カルシウムを複合化せず、填料としてそのまま用いた以外は、実施例4と同様にして紙中填料率7%の中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。なお、この軽質炭酸カルシウムは角状の一次粒子からなる軽質炭酸カルシウムであり、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものではない。

[0073] [比較例9]

市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970, Speciaty Minerals Inc. 社製)の紙中填料率が3.5%、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17, Rhodia Silica Korea 社製)の紙中填料率が3.5%となるように中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0074] [比較例10]

市販ロゼット型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970、Speciaty Minerals Inc.社製)の紙中填料率が4.9%、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、Rhodia Silica Korea社製)の紙中填料率が2.1%となるように中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0075] [比較例11]

市販ロゼット型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルバカー5970、Speciaty Minerals Inc.社製)の紙中填料率が7.0%、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、Rhodia Silica Korea社製)の紙中填料率が1.0%となるように中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0076] [比較例12]

市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、Rhodia Silica Korea社製)の紙中填料率が2.0%となるように中性新聞印刷用紙を作成し、白色度、不透明度、裏抜け値を表2に示した。

[0077] [表2]

	軽質炭酸カルシウム シリカ複合物	軽質炭酸カルシウム	ホワイトカーボン	填料		紙質		
	紙中填料率	紙中填料率	紙中填料率	平均粒子径	吸油量	白色度	不透明度	裏抜け値
	%	%	%	μm	ml/100g	%	%	%
実施例4	7			7.3	180	55.0	95.1	95.6
実施例5	7			4.4	160	55.4	95.4	95.6
実施例6	7			3.6	140	55.9	95.7	95.7
実施例7	1	7				56.4	95.4	97.5
比較例6		7		2.4	121	54.9	95.0	92.5
比較例7		7		1.2	48	54.9	94.9	91.4
比較例8		7		2.3	98	54.2	94.6	92.5
比較例9		3.5	3.5			51.6	93.5	91.6
比較例10		4.9	2.1			52.9	94.0	90.3
比較例11		7	1			55.5	95.1	95.0
比較例12			2	5.2	230	50.3	92.4	89.4

[0078] 軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を填料として使用した実施例4、5、6は、各種軽質炭酸カルシウムを使用した比較例6~8よりも、また、軽質炭酸カルシウムとホワイトカーボンを填料として併用した比較例9、10よりも、白色度、不透明度、裏抜け値のすべてにおいて優れていることがわかる。また、軽質炭酸カルシウム填料に、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を少量併用した実施例7は、軽質炭酸カルシウム填料に

ホワイトカーボンを少量併用した比較例11よりも、高い白色度、不透明度、裏抜け値を得ることができる。比較例12はホワイトカーボン単独であるが、ホワイトカーボンは高配合すると強度低下や粉落ちの問題が発生するため、通常、紙中填料率を2%以上とすることは難しい。実施例4〜7は、ホワイトカーボンとしては高配合である比較例12と比べても、白色度、不透明度、裏抜け値のすべてにおいて優れている。以上のように、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を填料として使用することによって、高白色度で、高不透明度、かつ印刷時の裏抜けが少ない優れた中性新聞印刷用紙を得ることができる。

- [0079] 以下に電子写真用転写紙に使用した本発明の軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造方法と、これらを使用した電子写真用転写紙の実施例及び比較例を示す。

〈軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造方法〉

(軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの調製)

反応容器(200L)中に市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)10.3kgを水に分散し、ここに SiO_2 濃度18.0wt/wt%、 Na_2O 濃度6.1wt/wt%のケイ酸ソーダ溶液を57kg加えた後、水を加え、全量を200Lとした。この混合スラリーをアジテータで十分に攪拌しながら加熱し、85℃としたスラリーに、10%硫酸溶液を定量ポンプにより加えるが、この硫酸添加口付近が十分攪拌されるように、アジテータの攪拌羽根直下とした。このように添加された硫酸が十分に分散される条件のもと、温度一定で、硫酸添加後の最終pHは8.0、全硫酸添加時間は240分間となるように、一定速度で硫酸を添加した。このスラリーは100メッシュ節で粗粒分を分離した後、ベルトフィルターでろ過し、さらに約10%に再分散し、平均粒径、手抄き分析用サンプルとした。吸油量、BET比表面積用サンプルはろ過後のサンプルをエタノール中に約10%となるよう再分散した後、ろ過、105℃の乾燥機にて乾燥をおこない、粉体サンプルとした後に、測定を行ったところ、平均粒子径は $3.4\mu\text{m}$ 、吸油量159ml/100gであった。なお、核に用いた市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの平均粒子径は $3.0\mu\text{m}$ 、吸油量119ml/100gである。

- [0080] (軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Eの調製)

軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの調製において、反応に使用した市販ロゼッ

タ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)を23.5kg用いた以外は、同様に製造した。得られた複合物は物性を測定評価し、物性測定を行ったところ、平均粒子径 $4.0\mu\text{m}$ 、吸油量 $134\text{ml}/100\text{g}$ であった。

[0081] (軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Fの調製)

軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの調製において、反応に使用した市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)を2.6kg用いた以外は、同様に製造した。得られた複合物は物性を測定評価し、物性測定を行ったところ、平均粒子径 $8.0\mu\text{m}$ 、吸油量 $160\text{ml}/100\text{g}$ であった。

[0082] (軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Gの調製)

軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの調製において、反応に使用した市販ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)を41.2kg用いた以外は、同様に製造した。得られた複合物は物性を測定評価し、物性測定を行ったところ、平均粒子径 $3.1\mu\text{m}$ 、吸油量 $140\text{ml}/100\text{g}$ であった。

[0083] [実施例8]

填料として、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dを使用し、紙中填料率が5%となるように添加し、上記の方法で電子写真用転写紙を作成した。

[0084] [実施例9]

填料として、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの紙中填料率が10%となるようにした以外は実施例8と同様に電子写真用転写紙を得た。

[実施例10]

填料として、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの代わりに軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Eを用いた以外は実施例8と同様に電子写真用転写紙を得た。

[実施例11]

填料として、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの代わりに軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Eを用いた以外は実施例9と同様に電子写真用転写紙を得た。

[0085] [比較例13]

填料として、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Dの代わりに軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物Fを用いた以外は実施例8と同様に電子写真用転写紙を得た。

[比較例14]

填料として、軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物Dの代わりに軽質炭酸カルシウム—シリカ複合物Gを用いた以外は実施例8と同様に電子写真用転写紙を得た。

[比較例15]

填料として、市販ロゼット型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)を複合化せずそのまま用いた以外は、実施例8と同様に電子写真用転写紙を得た。

[比較例16]

填料として、市販ロゼット型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)を複合化せず、そのまま用いた以外は、実施例9と同様に電子写真用転写紙を得た。

[比較例17]

填料として、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、KOFRAN社製)を用いた以外は、実施例8と同様に電子写真用転写紙を得た。

[比較例18]

填料として、市販ホワイトカーボン(商品名:TIXOLEX17、KOFRAN社製)とロゼット型軽質炭酸カルシウム(商品名:アルパカー5970、SMI社製)を50:50で混合して用いた以外は、実施例9と同様に電子写真用転写紙を得た。

[0086] 表3に結果を示した。

[0087] [表3]

	軽質炭酸カルシウム /シリカ比率 %	紙中填料率 %	密度 g/cm ³	不透明度 %	白色度 %	オフセット サイズ度 秒	引張 こわさMD kN/m	複写機 特性
実施例 8	50/50	5	0.49	81.6	84.8	53	450	○
実施例 9	50/50	10	0.47	84.3	86.0	42	420	○
実施例 10	70/30	5	0.49	81.6	84.7	61	453	○
実施例 11	70/30	10	0.47	84.4	85.9	54	422	○
比較例 13	20/80	5	0.51	80.6	83.7	20	350	×
比較例 14	30/70	5	0.52	81.2	84.4	55	410	△
比較例 15	100/0	5	0.52	81.2	84.5	62	410	△
比較例 16	100/0	10	0.51	83.9	85.5	56	390	△
比較例 17	0/100	5	0.47	80.6	84.2	11	300	×
比較例 18	50/50	10	0.50	83.8	85.7	25	400	△

[0088] 表3に、試験評価結果を示した。実施例8〜11は、剛度を維持したまま、低密度(高

高)で、白色度、不透明性に優れ、走行性、画質、裏抜けなどの複写機適性に優れ、軽質炭酸カルシウム-シリカを複合化して用いるメリットが認められた。実施例8-11で示した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を内添填料として用いた場合、比較例15、16で示した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の核として用いた軽質炭酸カルシウムを用いた場合より、同一紙中填料率でより高い嵩高効果、不透明性を示し、複写機適性に優れる。また、比較例13のように、軽質炭酸カルシウムよりもシリカの比率が多くなると、白色度、不透明度、サイズ性及び剛度低下によって複写機適性に劣る。比較例14のように、シリカよりも軽質炭酸カルシウムの比率が多くなると、嵩高性が低下し、複写機適性にやや劣る。比較例17のホワイトカーボン使用時は、実施例より不透明性で劣る他、剛度の指標として用いられる引張りこわさ、及びステキヒトサイズ度の低下幅が実施例より大きく、特にステキヒトサイズ度の低下は顕著であり、複写機適性に劣る。また、軽質炭酸カルシウムとシリカを混合して用いた比較例18では、嵩高性能で劣り、また不透明度も低い値となり、複写機適性もやや劣る。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明は、低密度(嵩高)でありながら、不透明度や印刷後不透明性に優れた低密度中性紙に関するものであるが、本発明で得られる低密度中性紙は、特に印刷用紙、中性新聞印刷用紙、又は電子写真用転写紙として好適である。

特に、本発明で得られる低密度中性紙は、嵩高かつ不透明性や印刷後不透明性に優れたものであり、印刷用紙としては嵩高でありながら、不透明性や印刷後不透明性に優れ、更にサイズ性にも優れるという効果を有する。また、新聞印刷用紙として用いると、白色度が高く、不透明性に優れ、かつ印刷時の裏抜け改善効果が高いという効果を有する。さらに、電子写真用転写紙にあっては剛度を維持したまま、低密度(嵩高)で、白色度、不透明性に優れ、走行性、作業性に優れているという産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [1] 軽質炭酸カルシウムとシリカとの固形分重量比が、軽質炭酸カルシウム/シリカ＝30/70～70/30である、軽質炭酸カルシウム粒子の表面をシリカで被覆した軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を、填料として含有することを特徴とする低密度中性紙。
- [2] 低密度中性紙が、印刷用紙、中性新聞印刷用紙、又は電子写真用転写紙のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の低密度中性紙。
- [3] 前記低密度中性紙が、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を、紙中填料率として1～25固形分重量%含有する印刷用紙又は電子写真用転写紙であることを特徴とする請求項1記載の低密度中性紙。
- [4] 前記低密度中性紙が、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物を、紙中填料率として0.1～25固形分重量%含有する中性新聞印刷用紙であることを特徴とする請求項1記載の低密度中性紙。
- [5] 前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の低密度中性紙。
- [6] 前記軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物の製造に用いる軽質炭酸カルシウム粒子が、紡錘状の一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているロゼット型カルサイト系軽質炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の低密度中性紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ D21H17/68//C01F11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ D21H17/68//C01F11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-212539 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text; Figs. 1 to 15 (Family: none)	1-6
X	JP 2003-49389 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2003-321221 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 11 November, 2003 (11.11.03), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May, 2005 (31.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-63821 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-5
X	JP 2001-247310 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Full text; Fig. 1 & US 2003-29590 A1 & EP 1260482 A1 & WO 01/064585 A1	1-5
A	JP 2003-20223 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-137544 A (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-6
A	JP 58-98497 A (Kabushiki Kaisha Osaka Packing Seizosho), 11 June, 1983 (11.06.83), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D21H17/68 // C01F11/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ D21H17/68 // C01F11/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-212539 A (日本製紙株式会社) 2003.07.30, 全文、第1-15 図 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2003-49389 A (日本製紙株式会社) 2003.02.21, 全文 (ファミリ ーなし)	1-5
X	JP 2003-321221 A (日本製紙株式会社) 2003.11.11, 全文、第1-4 図 (ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

2932

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-63821 A (日鉄鉱業株式会社) 2003.03.05, 全文、第 1 図 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2001-247310 A (日鉄鉱業株式会社) 2001.09.11, 全文、第 1 図 & US 2003-29590 A1 & EP 1260482 A1 & WO 01/064585 A1	1-5
A	JP 2003-20223 A (日鉄鉱業株式会社) 2003.01.24, 全文、第 1 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-137544 A (日鉄鉱業株式会社) 2003.05.14, 全文、第 1-3 図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 58-98497 A (株式会社大阪パツキング製造所) 1983.06.11, 全文 (ファミリーなし)	1-6